

**HIGH IMPACT POLYESTER COMPOSITIONS**

Patent number: JP8508530T

Publication date: 1996-09-10

Inventor:

Applicant:

Classification:

- International:

C08L23/26; C08G59/50; C08G73/00; C08G81/02;  
C08L33/04; C08L33/08; C08L33/18; C08L33/20;  
C08L51/04; C08L63/00; C08L67/00; C08L67/02;  
C08L79/00; C08L23/00; C08G59/00; C08G73/00;  
C08G81/00; C08L33/00; C08L51/00; C08L63/00;  
C08L67/00; C08L79/00; (IPC1-7): C08L67/02;  
C08G59/50; C08G73/00; C08L23/26; C08L33/08;  
C08L33/20; C08L51/04; C08L63/00; C08L79/00

- european: C08G81/02F6; C08L67/02

Application number: JP19940522158T 19940323

Priority number(s): WO1994US03121 19940323; US19930043056  
19930405

Also published as:



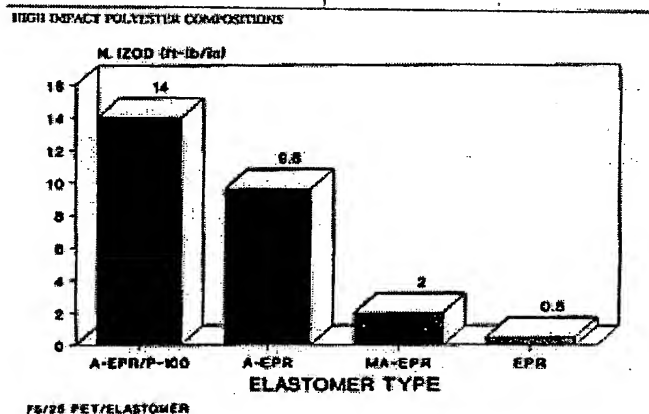
WO9422956 (A1)

EP0693093 (A0)

Report a data error here

Abstract not available for JP8508530T  
Abstract of correspondent: WO9422956

This invention relates to a blend of a polyester,  
an amine functionalized elastomer and a graft  
coupling agent.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平8-508530

(43)公表日 平成8年(1996)9月10日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	
C 0 8 L 67/02	L P B	8933-4 J	C 0 8 L 67/02	L P B
C 0 8 G 59/50	N J A	8830-4 J	C 0 8 G 59/50	N J A
	73/00	9285-4 J		73/00
C 0 8 L 23/26	L D A	7107-4 J	C 0 8 L 23/26	L D A
33/08	L J E	8619-4 J	33/08	L J E
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 31 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平6-522158  
 (86) (22)出願日 平成6年(1994)3月23日  
 (85)翻訳文提出日 平成7年(1995)10月5日  
 (86)国際出願番号 PCT/US94/03121  
 (87)国際公開番号 WO94/22956  
 (87)国際公開日 平成6年(1994)10月13日  
 (31)優先権主張番号 08/043, 056  
 (32)優先日 1993年4月5日  
 (33)優先権主張国 米国 (US)  
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CA, JP

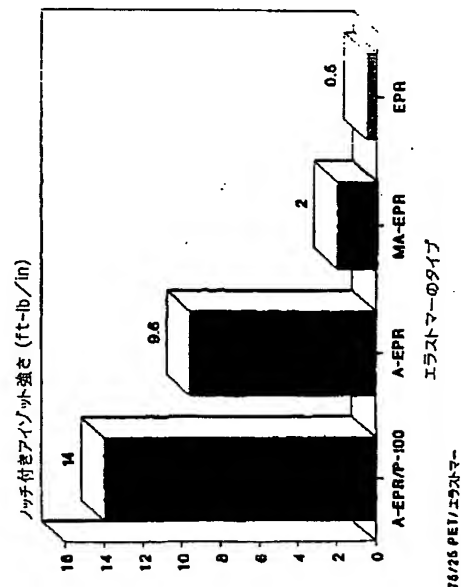
(71)出願人 アライドシグナル・インコーポレーテッド  
 アメリカ合衆国ニュージャージー州07962,  
 モーリスタウン, コロンビア・ロード  
 101  
 (72)発明者 アカベッディ, ムラリ・ケイ  
 アメリカ合衆国ニュージャージー州07960,  
 モーリスタウン, マナー・ドライブ 7  
 (72)発明者 パンバスカーク, ブルース  
 アメリカ合衆国ニュージャージー州07801,  
 ドーパー, フレッド・テラス 1  
 (74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

(54)【発明の名称】 高耐衝撃性ポリエステル組成物

## (57)【要約】

本発明はポリエステル、アミン機能化エラストマーおよびグラフト・カップリング剤のブレンドに関する。

FIG. 2



## 【特許請求の範囲】

## 1. 次の：

i. 熱可塑性ポリエステル；

i i. ポリカルボジイミド、二官能性エポキシドおよび多官能性エポキシドから成る群から選ばれるグラフト・カップリング剤、および

i i i. アミン機能化エラストマー、  
を含んでなるポリマブレンド。

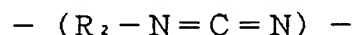
2. 熱可塑性ポリエステルがポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（ブチレンテレフタレート）およびポリ（1, 4 - シクロヘキサンジメチレンテレフタレート）から成る群から選ばれる、請求の範囲第2項に記載のブレンド。

3. エラストマーがその高分子骨格にアルキルアクリレート、ブタジエン、エチレン、スチレン、イソブチレン、プロピレン、アクリロニトリルまたはそれらの組み合わせから誘導される繰返単量体単位からなる、請求の範囲第1項に記載のブレンド。

4. エラストマーがアミン機能化されたポリブタジエン、ポリイソブレン、ブタジエン／スチレン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、イソブチレン／ブタジエン共重合体、エチレン／プロピレン共重合体、エチレン／プロピレン／ジエン三元共重合体およびエチレン／アルキルアクリレート共重合体から成る群から選ばれる、請求の範囲第3項に記載のブレンド。

5. エラストマーがその高分子骨格に沿ってランダムに分布しているアミン官能基を含んでなり、該アミン官能基が、その単量体単位の前駆体と、p - アミノスチレン、2 - アミノプロピルアクリルアミドおよびノルボルネン不飽和タイプの単量体から成る群から選ばれるアミン官能基を含むエチレン系不飽和単量体との共重合で生成されたものである、請求の範囲第3項に記載のブレンド。

## 6. グラフト・カップリング剤が、次式：



（式中、 $R_2$ はアルキレン、アリーレンまたはシクロアルキレンである）  
の繰返単位を有するポリカルボジイミドである、請求の範囲第1項に記載のブレンド。

7. ポリカルボジイミドがポリ(2, 6-ジイソプロピル-1, 3-フェニレン・カルボジイミド)、ポリ(2, 4, 6-トリイソプロピル-1, 3-フェニレン・カルボジイミド)およびポリ(2, 2', 6, 6'-テトライソプロピルジフェニレン・カルボジイミド)から成る群から選ばれる、請求の範囲第6項に記載のブレンド。

8. ブレンド中のポリエステルとエラストマーの総重量を基に、ポリエステルの量が約10重量%またはそれ以上であり、エラストマーの量が約1重量%またはそれ以上であり、そしてグラフト・カップリング剤の量が約0.01重量%またはそれ以上である、請求の範囲第1項に記載のブレンド。

9. 熱可塑性ポリエステル、アミン機能化エラストマー、該ポリエステルと該エラストマーとのグラフト共重合体および該エラストマーに該ポリエステルをグラフト共重合することに由来するグラフト・カップリング剤の残基を含んでなり、そして該グラフト・カップリング剤がポリカルボジイミド、二官能性エポキシド、および多官能性エポキシドから成る群から選ばれるものである、ポリマーブレンドの製造法にして、該ポリエステル、該エラストマーおよび該グラフト・カップリング剤からなる混合物を溶融ブレンドすることを含んでなる、上記ポリマーブレンドの製造法。

10. 請求の範囲第9項に記載の方法で作られたブレンド。

## 【発明の詳細な説明】

高耐衝撃性ポリエステル組成物発明の背景1. 発明の属する技術分野

この発明はポリエステル、アミン機能化エラストマーおよびグラフト・カップリング剤から作られるブレンド組成物に関する。本発明のもう一つの面は本発明のブレンドから全部または一部が作られている製造物品に関する。

2. 従来の技術

ポリエステルとポリカーボネートとのブレンドおよびこれを利用して成形部品のような物品を製造することは知られている。例えば、米国特許第4, 522, 797号；同第4, 764, 556号；同第4, 897, 448号；同第4, 737, 545号；同第4, 629, 760号；および同第4, 753, 980号明細書；並びにEPO 0 180 648号明細書を参照されたい。

ポリエステル、ポリエーテルエステル、アクリレート-ブチレン-ジアクリレート-ジアリルマレエート-メタクリレート共重合体のような各種の重合体に対するカルボジイミドまたはポリカルボジイミドの付加は公知である。例えば、米国特許第3, 975, 329号；同第4, 071, 503号；同第4, 110, 302号；同第4, 689, 372号；および同第4, 465, 839号明細書；並びにChem. Abs.、85、1785339 (1976)；78, 17364C (1973)；および104, 150170Kを参照されたい。

発明の要約

本発明は、次の：

- i. 熱可塑性ポリエステル；
  - ii. アミン機能化エラストマー；および
  - iii. 上記ポリエステルに上記エラストマーをグラフトするためのグラフト・カップリング剤
- を含んでなるポリマーブレンドに関する。

本発明のもう一つの態様は、次の：

- i. 熱可塑性ポリエステル；
- ii. アミン機能化エラストマー；
- iii. 上記ポリエステルと上記エラストマーのグラフト共重合体；および
- iv. 上記エラストマーに上記ポリエステルのグラフトさせたことから生じるグラフト・カップリング剤の残基を含んでなるポリマブレンドに関する。

本発明のブレンドは幾つかの利点を示す。例えば、本発明のブレンドは室温（即ち、約24℃）と低温（即ち、約-40℃）の両方で比較的大きな衝撃強さを示し、室温および低温衝撃強さの両方の実質的な部分が、徐冷熱処理または熱処理後も保持される。本発明のブレンドは、また、熔融加工時の融解物の良好な流動のために比較的小さい融解粘度を示す。これらの性質上の利点が化学的安定性および耐熱性のようなポリエステルの他の性質と組合わされて、本発明のブレンドは成形用途で重要な価値を提供することになる。

本発明のもう一つの態様は全体または一部が本発明ブレンドから構成されている物体からなる本発明の物品に関する。

本発明のさらにもう一つの態様は、次の：

- i. 熱可塑性ポリエステル；
  - ii. アミン機能化エラストマー；
  - iii. 上記ポリエステルと上記エラストマーのグラフト共重合体；および
  - iv. 上記エラストマーに上記ポリエステルのグラフトさせたことから生じるグラフト・カップリング剤の残基、
- を含んでなるポリマブレンドを製造するために、上記ポリエステルのグラフトエラストマーをグラフトさせるのに有効な、有効量のグラフト・カップリング剤の存在下で上記熱可塑性ポリエステルとアミン機能化エラストマーを融解混合することを含んでなる本発明の方法に関する。

#### 図面の簡単な説明

添付図面において：

図1および2はポリ（エチレンテレフタレート）を含む本発明の組成物の改善された性質を示すところの、ノッチ付きアイゾット強さとエラストマーのタイプ

との関係を示す棒グラフである。

図3および4はポリ(エチレンテレフタレート)を含む本発明の組成物の改善された性質を示すところの、ノッチ付きアイゾット強さとグラフト・カップリング剤との関係を示す棒グラフである。

#### 推奨される実施態様の説明

本発明の組成物は三種の基本成分を含んでいる。第1基本成分として、本発明のブレンドは熱可塑性ポリエステルを含んでいる。使用のために選ばれる特定の熱可塑性ポリエステルは、希望により、ホモポリエステルまたはコポリマーまたはそれらの混合物のいずれでも良い。熱可塑性ポリエステルは、通常、有機ジカルボン酸と有機ジオールとの縮合で合成されるので、本明細書では、有用なポリエステルの代表的例を以下にこれらジオールとジカルボン酸前駆体によって説明することとする。

本発明で使用するのに適したポリエステルは、脂肪族、脂環式または芳香族ジオールと脂肪族、芳香族および脂環式ジカルボン酸との縮合で誘導されるポリエステルである。有用な脂環式ジオールの代表的な例は、1,4-ジヒドロキシシクロヘキサン、1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、1,3-ジヒドロキシシクロペンタン、1,5-ジヒドロキシシクロヘプタン、1,5-ジヒドロキシシクロオクタン、1,4-シクロヘキサンジメタノールおよびこれらに類するもののような、約5から約8個の炭素原子を含むジオールである。適した脂肪族ジオールの代表的な例は、エチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-ブタンジオール、1,12-ドデカンジオールおよびそれらの幾何異性体のような、炭素原子約2から約12個のジオールであり、望ましくは炭素原子約2から約6個のジオールである。

有用な熱可塑性ポリエステルの合成用の単量体として用いるのに適したジカルボン酸は、直鎖および分岐鎖の飽和脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸および脂環式ジカルボン酸である。本発明で用いることができる脂肪族ジカルボン酸の例は以下のような約2から約50個の炭素原子を含む酸である：例えば、シュウ酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、オクタデシルコハク酸、ピメリン酸、アジピン酸、トリメチルアジピン酸、セバシン酸、スベリン酸、アゼラ

イ

ン酸、二量体酸（オレイン酸のような不飽和脂肪族カルボン酸の二量化生成物）およびオクタデシルコハク酸のようなアルキル化されたマロン酸およびコハク酸、並びにこれらに類する酸である。適した脂環式ジカルボン酸の例は約6から約15個の炭素原子を有するジカルボン酸である。このような有用な脂環式ジカルボン酸に含まれる物は、1, 3 - シクロブタンジカルボン酸、1, 2 - シクロペンタンジカルボン酸、1, 3 - および1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3 - および1, 4 - ジカルボキシメチルシクロヘキサンおよび4, 4' - ジシクロヘキシルジカルボン酸およびこれらに類する酸である。有用な芳香族ジカルボン酸の例は、テレフタル酸、イソフタル酸、o - フタル酸、1, 3 - 、1, 4 - 、2, 6 - または2, 7 - ナフタレンジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルスルホン - ジカルボン酸、1, 1, 3 - トリメチル - 5 - カルボキシ - 3 - (p - カルボキシフェニル) - インダン、ジフェニルエーテル - 4, 4' - ジカルボン酸、ビス - (p - カルボキシフェニル) メタンおよびこれらに類する酸である。

エチレングリコール、1, 4 - ブタンジオールおよび1, 4 - ジヒドロキシシクロヘキサンのような脂肪族または脂環式ジオールと、ベンゼンジカルボン酸およびナフタレンジカルボン酸のような芳香族ジカルボン酸との縮合で合成されるポリエステル化合物が本発明で使用するために推奨される。本発明の最も望ましい態様では、ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（ブチレンテレフタレート）およびポリ（1, 4 - シクロヘキサンジメチレンテレフタレート）が最良のポリエステルである。これら最良のポリエステルの中で最も推奨されるのはポリ（エチレンテレフタレート）とポリ（ブチレンテレフタレート）である。本発明の組成物用に回収ポリ（エチレンテレフタレート）が有用であり、推奨される。

ポリエステルの数平均分子量および重量平均分子量は広く変化しても良い。普通、このポリエステルは、成形部品を作るために十分高く、かつポリエステル／エラストマー・ブレンドを成形製品に溶融加工できる程度に十分低い数平均または重量平均分子量の物である。このような数平均または重量平均分子量は成形技



術分野の習熟者には良く知られており、ゲル浸透クロマトグラフィー法、浸透圧測定法、光散乱法および末端基分析法で求められる値で、少くとも約5,000

である。この数平均または重量平均分子量は約10,000から約100,000であるのが望ましく、より望ましくは約15,000から約75,000であり、そして最も望ましくは約20,000から約50,000である。

ポリエステルの極限粘度は限定的ではなく、加工条件に依存して広い範囲で変えられる。ポリエステルは、望ましくは少くとも約0.3 dL/g;より望ましくは約0.4 dL/gから約1.2 dL/g;そして最も望ましくは約0.5から約0.95 dL/gの極限粘度を持つべきである。これらの粘度値は標準のウベローデ粘度計を用い、フェノール-テトラクロロエタン(60/40 v/v)溶液中、0.5%の濃度で、室温(約25℃)において測定される。

これらポリエステルは、望ましくは活性な連鎖末端基、例えばカルボン酸末端基またはその親電子性誘導基を持つべきである。何等かの理論に結び付けることを望むわけではないが、カルボン酸末端基はエラストマーのアミノ基と反応すると考えられる。かくして、適切な条件で適切なグラフト・カップリング剤と接触させると、そのようなアミノ基とカルボン酸基との反応で、ポリエステルとエラストマーを結合するアミド結合基が生成する。このような基の濃度は広い範囲で変えられるが、望ましくは少くとも約0.01 meq/g、より望ましくは少くとも約0.02 meq/g、そして最も望ましくは約0.03から約0.05 meq/gである。この末端基の濃度はカルボキシル基またはヒドロキシル基を定量する標準滴定法で求めることができる。

この組成物に含まれるポリエステルの量は広い範囲で変えられ、通常のパリエステル/エラストマー・ブレンドで用いられる量が用いられる。本発明の望ましい態様では、用いられるポリエステルの量はそのブレンド中のエラストマーとポリエステルの総重量に対して約10重量パーセントまたはそれ以上であり、そして本発明の特に望ましい態様では、上記の基準で約20から80重量パーセントである。これらの特に望ましい態様の中で最も望ましいのは、用いられるポリエステルの量がポリエステルとエラストマーの総重量に対して約40から60重量

パーセントである態様である。

第2基本成分として、本発明の組成物はアミン機能化エラストマーを含んでいる。本明細書で用いられる“アミン機能化エラストマー”とは、ペンダントのア

ミン官能基、末端アミン官能基またはその組み合わせを有する一種またはそれ以上の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和単量体、ジエン系単量体またはそれらの組合せの単量体の重合で誘導される高分子骨格を有する重合体である。有用なエラストマーは単独重合体またはブロック若しくはランダム共重合体である。本発明の実施においては、二種またはそれ以上のエラストマーのブレンドを用いてもよい。

有用なジエン類の例は、ブタジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、3, 7-ジメチル-1, 6-オクタジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-プロペニル-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-ノルボルネン、5-メチレンノルボネンおよびこれらに類するものである。有用なオレフィン類の例は、エチレン、プロピレン、イソブチレン、スチレン、トリクロロフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルトルエン、メチルメタクリレートおよびメチルアクリレートのようなアルキルアクリレート並びにこれらに類するものである。

本発明で用いられるエラストマーは、約40, 000またはそれ以下、望ましくは約20, 000またはそれ以下、より望ましくは約10, 000またはそれ以下、そして最も望ましくは約5, 000またはそれ以下のASTMD-638による引張りモジュラスを有する。これらのエラストマーは約10から約100 ML 1+8@127℃単位、望ましくは約15から約80単位、そしてより望ましくは約25から約70単位のムーニー粘度を有する。

有用なアミン機能化エラストマーは既知の方法で合成されるか、または市場から入手できる。例えば、有用なアミン機能化エラストマーは米国特許第4, 987, 200号明細書に記載されている方法で合成することができる。有用なアミン機能化NBRがコポリマー・ラバー・ケミカル社(Copolymer Rubber Chemical Corporation)からナイシン(Nysi

n) DN508-14Aという商品名で市販されている。

望ましいエラストマーは高分子骨格が主としてアルキルアクリレート、ブタジエン、エチレン、スチレン、イソブチレン、プロピレン、アクリロニトリルから構成されているエラストマーであり、単独重合体、共重合体、三元共重合体およ

びこれらに類する重合体であることができる。より望ましいアミン機能化エラストマーは、アミン機能化されたポリブタジエン、ポリイソプレン、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、イソブチレン／ブタジエン共重合体、エチレン／プロピレン共重合体、エチレン／プロピレン／ジエン三元共重合体、エチレン／アルキルアクリレート共重合体およびスチレン／ブタジエン共重合体であり；最も望ましいのはアミン機能化されたブタジエン／アクリロニトリル／共重合体、エチレン／プロピレン共重合体、エチレン／アルキルアクリレート共重合体およびスチレン／ブタジエン共重合体である。最良のエラストマーは二種またはそれ以上の二価のアルキレン繰返単量体単位を有するアミン機能化共重合体である。有用な例はアミン機能化エチレン／プロピレン共重合体および三元共重合体、アミン機能化ブタジエン／アクリロニトリル／共重合体（NBR）並びにそれらの水素化誘導体である。

この高分子骨格は、共重合により、またはその高分子骨格に沿ってランダムに分布したペンダントのアミン官能基、その高分子ブロックの片末端若しくは両末端の末端アミン官能基またはそれらの組合せの官能基を生成させるための後反応により修飾される。かかるアミノ基の例は、アミン（ $-NH_2$ ）、および例えばメチルアミン（ $-NHCH_3$ ）、エチルアミン（ $-NHC_2H_5$ ）、プロピルアミン（ $-NHC_3H_7$ ）、ブチルアミン（ $-NHC_4H_9$ ）およびそれらの異性体のような活性水素を有するアルキルアミノ基である。最良のアミノ基はアミン（ $-NH_2$ ）である。

そのような機能化エラストマーの合成で用いられる有用なグラフト法および共重合法が米国特許第4,987,200号明細書に開示されている。本発明の望ましい態様では、アミン官能基は高分子骨格に沿ってランダムに分布されており、その高分子骨格中の繰返単量体単位の前駆単量体と、p-アミノスチレン、2

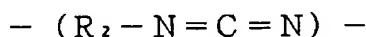
- アミノプロピルアクリルアミド、ノルボルネンおよびその高次同族体を含めてノルボルネン不飽和タイプの単量体、例えばノルボルネニル-メチルアミンのような、所望とされるアミン官能基を有するエチレン系不飽和単量体との共重合によって合成される。

ペンダントおよび末端のアミン官能基のモルパーセントは広い範囲で変えられる。その唯一の必要条件は、その量がエラストマーとポリエステルが或る程度グラフトするのに十分な量であることである。

この組成物に含まれるエラストマーの量は広い範囲で変えられ、ポリエステル／エラストマー・ブレンドで通常使用される任意の量が用い得る。通常、エラストマーの量はその組成物中のポリエステルとエラストマーとの重量に対して少くとも約1重量%である。エラストマーの量は、その組成物中のポリエステルとエラストマーの総重量を基に、望ましくは約5から約30重量%、より望ましくは約5から約20重量%、そして最も望ましくは約10から約20重量%である。

第3基本成分として、この組成物は有効量の適切な“グラフト・カップリング剤”を含んでいる。本明細書で用いられる“グラフト・カップリング剤”とは、アミン機能化エラストマーとポリエステルとのカップリング反応および／またはポリエステルとアミン機能化エラストマーのそれぞれの鎖長を延長する橋架け反応を促進すると考えられている試薬のことである。この機能を備えた任意のグラフト・カップリング剤が本発明の実施に際して使用することができる。かかるグラフト・カップリング剤の例は、燐トリスラクタムのようなホスファイト；トリノニルフェニルホスファイト、トリフェニルホスファイトおよびこれらに類するホスファイトのようなアルキル、アリール、アルキルアリールおよびアラルキル置換基を有する各ホスファイトである。かかるグラフト・カップリング剤は米国特許第5,037,897号および同第5,124,411号明細書により詳細に説明されている。

その他の有用なグラフト・カップリング剤はポリカルボジイミドである。有用なポリカルボジイミドの例は、次式：



の繰返単位を含んでなる化合物である。ここで、式中の  $-R_2-$  は、例えばメチレン、ブチレン、イソブチレン、ノニレン、ドデシレン、ネオペンチレンおよびこれらに類する基のような1から20個の炭素原子を有する脂肪族の基；シクロ-オクチレン、1, 4-ジメチレンシクロヘキシレン、シクロヘキシレンおよびこれらに類する基のような5から約12個の炭素原子を有する脂環式の基；フェニレン、ナフチレン、1, 4-ジメチレンフェニレン、ビスフェニレン、ジフェニ

ルメタン、2, 2-ジフェニレンプロパンおよびこれらに類する基のような6から約16個の炭素原子を有する芳香族の基；またはジフェニレンスルホン、ジフェニレンエーテル、ジフェニレンケトン、ジフェニレンアミン、ジフェニレンスルフィドおよびこれらに類する基などの、式： $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$  およびこれらに類する基の一つまたはそれ以上の二価の基を含む脂肪族、芳香族または脂環式の基のような二価の炭化水素系の基である。

特に有用なポリカルボジイミドは、ポリ(2, 4, 6-トリイソプロピル-1, 3-フェニレン・カルボジイミド)；ポリ(2, 6-ジイソプロピル-1, 3-フェニレン・カルボジイミド)；ポリ(トリル・カルボジイミド)；ポリ(4, 4'-ジフェニルメタン・カルボジイミド)；ポリ(3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレン・カルボジイミド)；ポリ(p-フェニレン・カルボジイミド)；ポリ(m-フェニレン・カルボジイミド)；ポリ(3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタン・カルボジイミド)；ポリ(ナフチレン・カルボジイミド)；ポリ(イソホロン・カルボジイミド)；ポリ(クメン・カルボジイミド)；ポリ(メシチレン・カルボジイミド)；およびそれらの混合物である。望ましいポリカルボジイミドは、ポリ(2, 6-ジイソプロピル-1, 3-フェニレン・カルボジイミド) [スタバキソールP: Stabaxol (登録商標) P]、ポリ(2, 4, 6-トリイソプロピル-1, 3-フェニレン・カルボジイミド) [スタバキソール(登録商標) P100] およびポリ(2, 2', 6, 6'-テトライソプロピルジフェニレン・カルボジイミド) [スタバキソール(登録

商標) D) である。これらの望ましい材料はライン・ヘミー社 (Rhein-Chemie) からスタバキソール (登録商標) という品種として市販されている。

有用なポリカルボジイミドはこの技術分野の習熟者に知られている方法で作られるか、または市場から入手することができる。例えば、有用なポリカルボジイミドは、対応するイソシアネートを溶媒および含燐触媒などの触媒の存在下または非存在下で加熱することにより合成することができる。これらの方法は米国特許第2, 853, 473号明細書およびモノグル, ジェイ. ジェイ. (Monogle, J. J.) “カルボジイミド II. イソシアネートのカルボジイミド

への転化. 触媒研究 (Carbodiimides, II. Conversion of Isocyanates to Carbodiimides. Catalyst Studies)”、有機化学会誌 (J. Org. Chem.)、27、3851 (1962) により詳細に説明されている。

もう一つの群のグラフト・カップリング剤はブロックトイソシアネート (blocked isocyanate) またはブロックトジイソシアネートである。実例はカプロラクタム・ブロックトメチレンビス (4, 4'-ジイソシアナトベンゼン) (ブロックトMDI)、ブロックトトルエン 2, 4-ジイソシアネートおよびこれらに類するものである。有用なブロックトイソシアネートおよびブロックトジイソシアネートは既知の方法で合成できるか、または、例えばマイルズ社 (Miles) からデスモデュール・イソシアネート (Desmodur isocyanates) という商標名で市販されている。

また、もう一つの群のグラフト・カップリング剤は、ビスフェノール-Aのジグリシジルエーテル、p-アミノフェノールのトリグリシジルエーテルおよびエポキシノボラック (EPN-1138、ECN-1299) のような二官能性または多官能性のエポキシド類である。これら材料の特定の物はこの技術分野の習熟者が知っている常用の方法で合成できるし、また、市場から、例えばチバガイギー社 (Ciba Geigy) から入手できる。さらにもう1つの群の有用なグラフト・カップリング剤にはタケダ (Takeda: 日本) から市販される多

官能性オキサゾリン類（例えば、*m*-フェニレンビスオキサゾリン類）がある。

この組成物は“グラフト・カップリング剤の有効量”を含んでいる。本明細書で用いられる“グラフト・カップリング剤の有効量”とは、熱可塑性ポリエステルとアミン機能化エラストマーとの組成物と一緒に溶融ブレンドした時に、その組成物がその（低温および／または高温）衝撃強さを徐冷熱処理後に保持する程度を高めるのに十分な量のことである。通常、このグラフト・カップリング剤の量はその組成物中のポリエステルおよびエラストマーの少くとも約0.1重量%である。そのグラフト・カップリング剤の量は、この基準で、望ましくは、約0.3から約5重量%、より望ましくは約0.5から約2重量%、そして最も望ましくは約1から約2重量%である。

上述の基本成分に加えて、本発明のブレンドは、通常、ポリエステル樹脂と共に一般に用いられる添加剤である各種の任意成分を含んでいても良い。かかる任意成分に、タルク、ガラス繊維、粘土およびこれらに類するもうのような充填材；ラクタム、ポリエステルおよびスルホンアミド、例えばカプロラクタム、ラウリルラクタム、オルソ-およびパラ-トルエン・エチルスルホンアミド・ポリエステルグルタメート、ポリエステルグリコール、ポリエステルアジペートおよびこれらに類するもうのような可塑剤；耐衝撃性改良剤；鎖長延長剤；酸化鉄、カルシウムレッド、ローダミン、クロムイエロー、クロムグリーン、フタロ-シアニンブルーおよびこれらに類するものような染料と顔料；金型離型剤；酸化防止剤；紫外線安定剤；核化剤；潤滑剤；帯電防止剤；難燃剤；およびこれらに類する添加剤である。これらの任意成分はこの技術分野の習熟者には良く知られている。従って、本明細書では詳細に説明しない。これら任意材料は、任意、常用の方法を用いて組成物に配合することができる。通常、このような任意材料はブレンドを製造するために広く用いられている混合法で含められるか、または後続の射出成形プロセスのような融解成形プロセスで加えられる。

本発明の組成物は、厚み0.1875インチ（0.476 cm）の試料についてASTM D-256ノッチ付きアイゾット法により23℃で測定した、室温（即ち、約24℃）および低温（約-40℃まで）の両温度における衝撃強さ、

並びにASTM D-638の引張モジュラスおよび伸びが比較的大きい。このブレンドは150℃の温度で16時間加熱後に室温および低温の強さを完全にまたは実質的に完全に保持することが望ましい。本発明の望ましい態様では、この組成物は150℃で約16時間徐冷熱処理した後で“有用な水準の室温および低温衝撃強さ”を維持する。本明細書で用いられる“有用な水準の室温および低温衝撃強さ”とは、50 ft. Lbsまたはそれ以上の落錘衝撃強さ、および5 ft. Lbs/secまたはそれ以上、望ましくは約8 ft. Lbs/secまたはそれ以上、より望ましくは約10 ft. Lbs/secまたはそれ以上の徐冷熱処理前の低温および室温での初期ノッチ付きアイゾット強さのことである。本発明のこれらの望ましい態様の中で、望ましい組成物は、その室温(23℃)衝撃強さ(ノッチ付きアイゾット強さ)の少なくとも約50%と、その低温(-40

℃)衝撃強さ(ノッチ付きアイゾット強さ)の少なくとも約20%が徐冷熱処理後に保持されるような組成物であり；より望ましくは、その室温衝撃強さの少なくとも約80%と、その低温衝撃強さの少なくとも約30%が徐冷熱処理後に保持されるような組成物であり；そして、最も望ましくは、その室温衝撃強さの少なくとも約90%と、その低温衝撃強さの少なくとも約40%が徐冷熱処理後に保持されるような組成物である。

本発明の組成物は、基本成分と他の任意成分を任意、常用のブレンド法を用いてできるだけ均一にブレンドまたは混合することにより製造することができる。溶融押出法、バッチ式溶融法およびこれらに類する方法のような適切なブレンド法はこの技術分野で良く知られており、従ってここではこれ以上詳しく説明しない。例えば、高分子科学と工学の百科辞典(the Encyclopedia of Polymer Science and Technology)、第6巻、571-631頁；ジョン ワイリー アンド サンズ社(John Wiley & Sons)、1986年の“押出成形(Extrusion)の項を参照されたい。この文献を本明細書で引用、参照するものとする。通常、このブレンド操作は、例えば顆粒、ペレットおよび粉末などの適当な形状で、単独または組合せて、激しく攪拌しながら添加される重合体の融点より高い温度で行



うことができる。例えば、ポリエステルは融解状態でエラストマーおよびグラフト・カップリング剤とマスターバッチ化または前ブレンドされ、この前混合物またはマスターバッチが融解状態のエラストマーまたはポリエステルに、そのブレンド製品中に希望量のポリエステル、グラフト・カップリング剤およびエラストマーを供給するのに十分な量で添加される。同様に、ブレンド操作は、重合体成分の一つが融解する昇温下で行われ、そして他の重合体成分とグラフト・カップリング剤が、その融解物を激しく攪拌しながら重合体成分と混合される。同様に、各種の固体成分が顆粒化され、その顆粒化成分は、例えばバンバリーミキサーのような適当なブレンダー中でできるだけ均一にドライミックスされ、次いで押出成型機中で融解され、冷却しながら押し出される。

代替法として、本発明の組成物は適当な不活性溶媒にそれら成分を溶解することにより調合され、その後でその溶媒を蒸発で除去するか、または他の常用の溶

媒除去法を用いて組成物が調製される。溶媒は重要でなく、唯一の必要条件は組成物の各成分に不活性で、各成分を可溶化する能力があるか、または少なくともその分散液を生成し得ることである。

本発明の方法によるブレンドはポリエステルおよびそれらのブレンドが用いられる用途に利用できる。このブレンドは熱可塑性材料であり、それら材料から射出成形法や押出成形法のような常用の重合体成形法で価値のある性質を有する成形製造物品を製造することができる。かかる成形物の例は、工業用品、芝生および庭園用品、雪かきパワーシャベルおよびスノーモービル用品、家庭用品、スポーツ用品、電気および電子工業用動力工具用品および電気絶縁用品、自動車部品および機械加工で成形できる半完成品である。本発明の組成物は、自動車部品、特に、自動車の運転時に高温に曝される可能性のあるボンネットの下で使用される部品の製造に利用するのに特に適している。同様に、本発明のブレンドは動力工具、スノーモービルおよびこれらに類する、戸外で操作される用品の構成部品を製造するのに用いることができる。

以下の実施例は本発明を更に良く例証するために提示されるものであり、本発明を限定するものと考えるべきではない。

### 比較例 1

ポリ（エチレンテレフタレート）（PET）とエチレン／  
プロピレン・ゴム（EPR）とのブレンド

12ポンドのPET（フェノール／TCE中での極限粘度 $IV = 0.7 \text{ dL/g}$ ； $\text{COOH}$ 含有量 $0.035 \text{ meq/g}$ ）と、4ポンドのEPR〔エクソン社（Exxon）のPE901、未変性、ムーニー粘度 $= 25$ 〕のペレット／ペレット混合物を、34mmのライストリッツ同時回転式完全相互かみ合い二軸押出成形機（Leistritz corotating fully intermeshing twin screw extruder）のスロート部に供給した。この押出成形機は、第4および第6バレル区画で下流供給（down feed）できる10個の加熱バレル区画を含んでいるものであった。代表的な温度分布では、最初の三つのバレル区画が $250^\circ\text{C}$ に、残りが $270^\circ\text{C}$ に加熱される。混合エレメント、即ち混合手段は区画5および7に所在する。材料は、普通、

毎分200～250RPMのスクリー速度で、30～35Lb／時間の速度で、不足ぎみに供給（starve feed）される。得られた押出物を水で冷やし、ペレット化し、射出成形実験で使用するために真空乾燥した。

### 比較例 2

ポリ（エチレンテレフタレート）（PET）とマレエート化エチレン／  
プロピレン・ゴム（MA-EPR）とのブレンド

比較例1の方法と装置を用いて、12ポンドのPET（フェノール／TCE中での $IV = 0.7 \text{ dL/g}$ ； $\text{COOH}$ 含有量 $0.035 \text{ meq/g}$ ）と、4ポンドのMA-EPR〔エクソン社のエクセラー（Excelor）1803、マレエート化度0.7%、ムーニー粘度 $= 25$ 〕のペレット／ペレット混合物をライストリッツ押出成形機のスロート部に供給した。押出物を水で冷やし、ペレット化し、射出成形実験で使用するために真空乾燥した。

### 比較例 3

ポリ（エチレンテレフタレート）（PET）とアミン機能化

## エチレン／プロピレン・ゴム (A - E P R) とのブレンド

比較例 1 の方法と装置を用いて、4 ポンドの A - E P R をライストリッツ押出成形機のスロート部に供給した。同時に、12 ポンドの P E T (フェノール／T C E 中での  $I V = 0.7 \text{ d L/g}$ ;  $\text{COOH}$  含有量  $0.035 \text{ meq/g}$ ) をバレル区画 6 に下流添加した。押し出し中にバレル区画 4 を減圧にした。得られた押出物を水で冷やし、ペレット化し、射出成形実験用に真空乾燥した。

実施例 1 ~ 5

ポリ (エチレンテレフタレート) (P E T)、アミン機能化エチレン／プロピレンゴム (A - E P R) およびグラフト・カップリング剤のブレンド

比較例 1 の方法と装置を用いて、10.4 ポンドの P E T (フェノール／T C E 中での  $I V = 0.7 \text{ d L/g}$ ;  $\text{COOH}$  含有量  $0.035 \text{ meq/g}$ ) と、4 ポンドの A - E P R のペレット／ペレット混合物をライストリッツ押出成形機のスロート部に供給した。同時に、1.3 ポンドの粉末 P E T (フェノール／T C E 中での  $I V = 0.7 \text{ d L/g}$ ;  $\text{COOH}$  含有量  $0.035 \text{ meq/g}$ ) と、0.3 ポンドのグラフト・カップリング剤の粉末／粉末混合物をバレル区画 6 に下流

添加した。実施例 1 で用いたグラフト・カップリング剤はライン・ヘミー社から“スタバキソール P - 100”という商標名で入手したポリ (2, 4, 6 - トリイソプロピル - 1, 3 - フェニレンカルボジイミド) であり; 実施例 2 のそれはライン・ヘミー社から“スタバキソール P”という商標名で入手したポリ (2, 6 - ジイソプロピル - 1, 3 - フェニレンカルボジイミド) であり; 実施例 3 のそれは G. E. スペシャリティー・ケミカルズ社 (G. E. Specialty Chemicals) から“ウルトラノックス (ULTRANOX) 626”という商標名で入手したビス [2, 4 - ジ - t e r t - - ブチルフェニル] ペンタエリトリトール・ジホスファイトであり; 実施例 4 のそれは米国特許第 5, 118, 805 号明細書に説明されている隣トリスカプロラクタムであり; そして実施例 5 のそれはカプロラクタムでブロックしたポリ [メチレン - ビス - (4, 4' - ジイソシアナトベンゼン)] であった。得られたブレンドを水で冷却し、ペ

レット化し、射出成形実験に使用するために真空乾燥した。

#### 比較例 4

ポリ（エチレンテレフタレート）（PET）、マレエート化エチレン／プロピレン・ゴム（MA-EPR）およびグラフト・カップリング剤のブレンド  
10.4ポンドのPET（フェノール／TCE中でのIV=0.7dL/g；COOH含有量0.035meq/g）と、4ポンドのMA-EPR（エクソンのエクセラ-1803、マレエート化度0.7%、ムーニー粘度=25）のペレット／ペレット混合物をライストリッツ押出成形機のスロート部に供給した。同時に、1.3ポンドの粉末PET（フェノール／TCE中でのIV=0.7dL/g；COOH含有量0.035meq/g）と、0.3ポンドのグラフト促進剤であるポリ（2,4,6-トリイソプロピル-1,3-フェニレンカルボジイミド）との粉末／粉末混合物をバレル区画6に下流添加した。得られた押出物を水で冷却し、ペレット化し、射出成形実験に使用するために真空乾燥し、次いで射出成形した。

#### 比較例 5

ポリ（エチレンテレフタレート）の性質に及ぼすグラフト・カップリング剤とアミン機能化エラストマーの組み合わせの効果を示すために、一連の実験を行っ

た。評価のために選んだ性質は、初期高温および低温ノッチ付きアイゾット強さ、150℃で16時間徐冷熱処理後の高温および低温ノッチ付きアイゾット強さ、初期破断時伸びおよび徐冷熱処理後破断時伸びであった。これらの実験で、ポリマブレンドのペレットをアーブルグ社（Arburg）の25トン万能射出成形機でASTM試験試料片に射出成形した。この成形試料片でノッチ付きアイゾット衝撃強さ（ASTM D256）、引張強さと伸び（ASTM D638）および曲げの強さとモジュラス（ASTM D790）を試験した。数種の試験片で落錘衝撃強さ（ASTM D3029）も調べた。

これら実験の結果を図1および2と次の表1に示す。この表での略号は、次の意味である：

（a）“NI-23”は25℃で測定した成形後試料の初期ノッチ付きアイゾ

ット強さを意味する。

(b) “NI-40”は-40℃で測定した成形後試料の初期ノッチ付きアイゾット強さを意味する。

(c) “ANI-23”は25℃で測定した150℃で16時間徐冷熱処理した試料のノッチ付きアイゾット強さを意味する。

(d) “ANI-40”は-40℃で測定した150℃で16時間徐冷熱処理した試料のノッチ付きアイゾット強さを意味する。

(e) “EB”は成形後試料の初期破断時伸びを意味する。

(f) “AEB”は150℃で16時間徐冷熱処理した試料の破断時伸びを意味する。

表 1

試 験 試 料	NI-23	NI-40	ANI-23	ANI-40	EB	AEB
番 号	ft-Lbs /in	ft-Lbs /in	ft-Lbs /in	ft-Lbs /in	%	%
1 実施例 1	16.3	14	16	4	417	25
2 実施例 2	16.8	7.9	14.6	3.8	360	18
3 実施例 3	12.2	15.4	12.4	3.4	245	5
4 実施例 4	8.4	16.1	9.5	6.8	433	6
5 実施例 5	10.5	2.5	5.2	2.2	138	6
6 比較例 1	1.5	0.5	0.2	0.2	126	0
7 比較例 2	11.5	2.0	0.7	0.4	251	1
8 比較例 3	12.2	9.6	1.6	0.4	435	5
9 比較例 4	16.1	2.0	2.2	1.9	122	5

#### 比較例 6

ポリ（ブチレンテレフタレート）（PBT）とアミン機能化エチレン／

プロピレン・ゴム（A-EPR）とのブレンド

16ポンドのPBT〔GE社のバロックス（Valox）325〕と、4ポンドのA-EPRのペレット／ペレット混合物をライストリッツ押出成形機のスロート部に供給した。得られたブレンドを冷却し、ペレット化し、射出成形実験で使用するために真空乾燥した。

### 実施例 6

ポリ（ブチレンテレフタレート）（PBT）、アミン機能化エチレン／プロピレン・ゴム（A-EPR）およびグラフト・カップリング剤のブレンド

1. 1ポンドのPBT（GE社のバロックス325）と、3. 2ポンドのA-EPRのペレット／ペレット混合物をライストリッツ押出成形機のスロート部に供給した。同時に、1. 3ポンドの粉末PBT（GE社のバロックス325）と0. 3ポンドの、グラフト・カップリング剤であるライン・ヘミー社から“スタバキソールP-100”という商標名で入手したポリ（2, 4, 6-トリイソプロピル-1, 3-フェニレンカルボジイミド）との粉末／粉末混合物をバレル区画6に下流添加した。得られたブレンドを冷却し、ペレット化し、射出成形実験で使用するために真空乾燥した。

### 比較例 7

ポリ（ブチレンテレフタレート）の性質に及ぼすグラフト・カップリング剤とアミン機能化エラストマーとの組み合わせの効果を示すために、一連の実験を行った。評価のために選んだ性質は、初期高温および低温ノッチ付きアイゾット強さ、150℃で16時間徐冷熱処理後の高温および低温ノッチ付きアイゾット強さ、初期破断時伸びおよび徐冷熱処理後破断時伸びであった。これらの実験で、ポリマーブレンドのペレットをアーブルグ社の25トン万能射出成形機でASTM試験試料片に射出成形した。この成形試料片でノッチ付きアイゾット衝撃強さ（ASTM D256）、引張強さと伸び（ASTM D638）および曲げの強さとモジュラス（ASTM D790）を試験した。数種の試験片で落錘衝撃強さ（ASTM D3029）も調べた。

これら実験の結果を図3および4と次の表2に示す。この表での略号は、次の意味である：

(a) “NI-23”は25℃で測定した成形後試料の初期ノッチ付きアイゾット強さを意味する。

(b) “ANI-23”は25℃で測定した、150℃で16時間徐冷熱処理した試料のノッチ付きアイゾット強さを意味する。

(c) “EB” は成形後試料の初期破断時伸びを意味する。

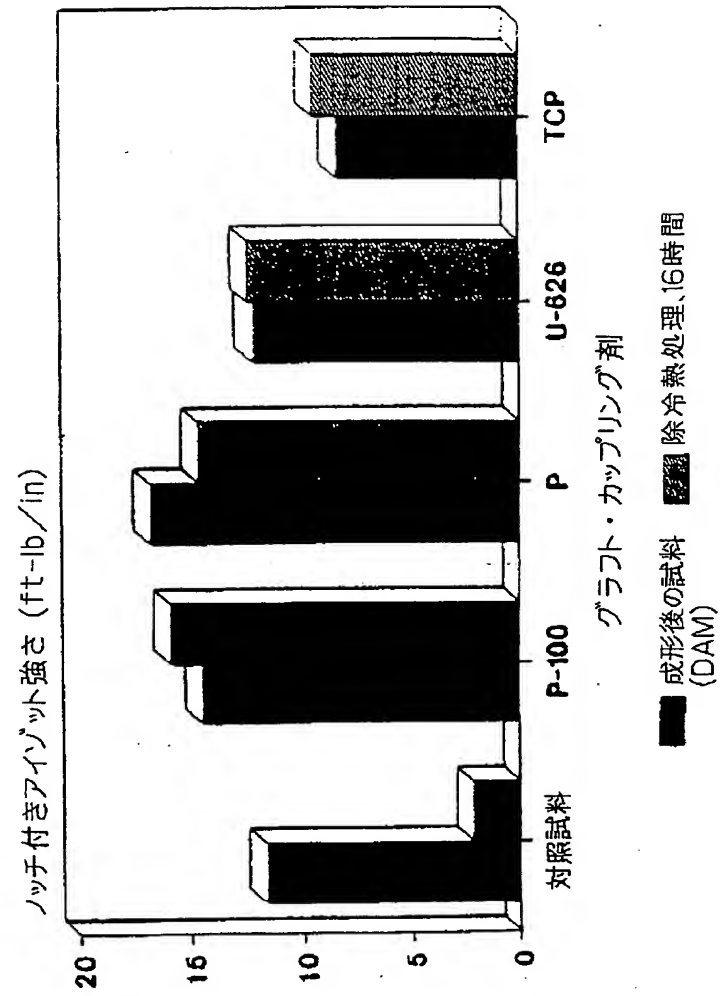
(d) “AEB” は150℃で16時間徐冷熱処理した試料の破断時伸びを意味する。

表 2

試 番	試 料	NI-23 ft-Lbs /in	ANI-23 ft-Lbs /in	EB %	AEB %
1	実施例 6	20.7	21.6	149	208
2	比較例 6	2.8	3	18	25

【図1】

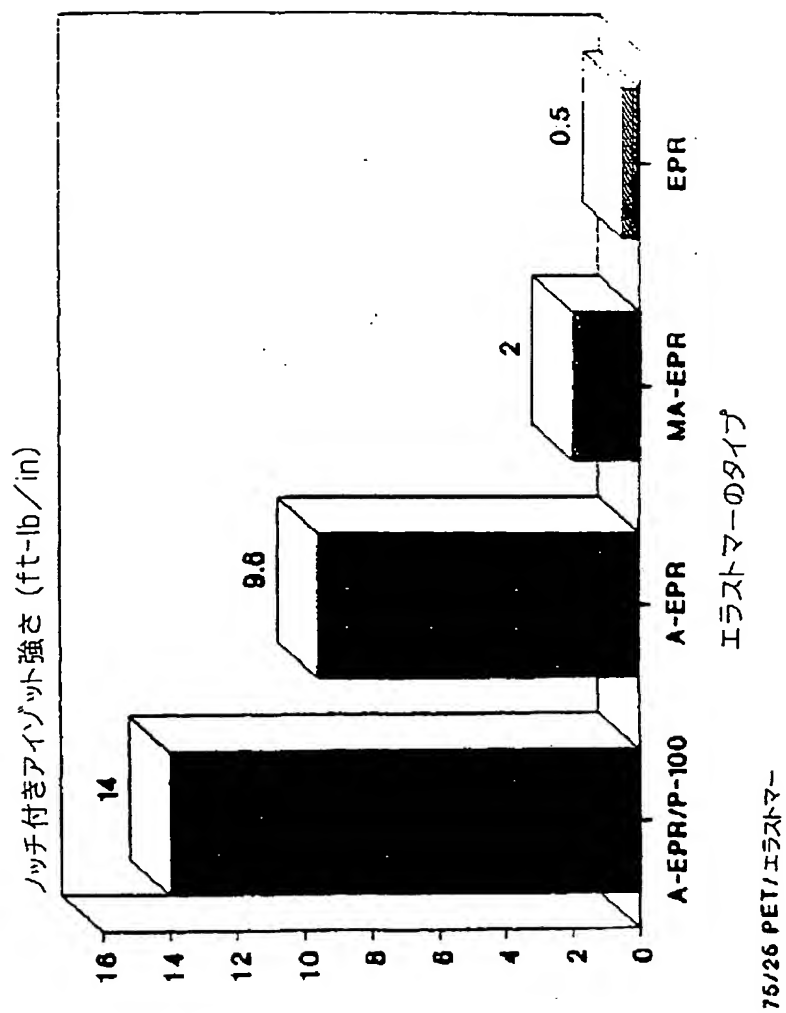
FIG. 1





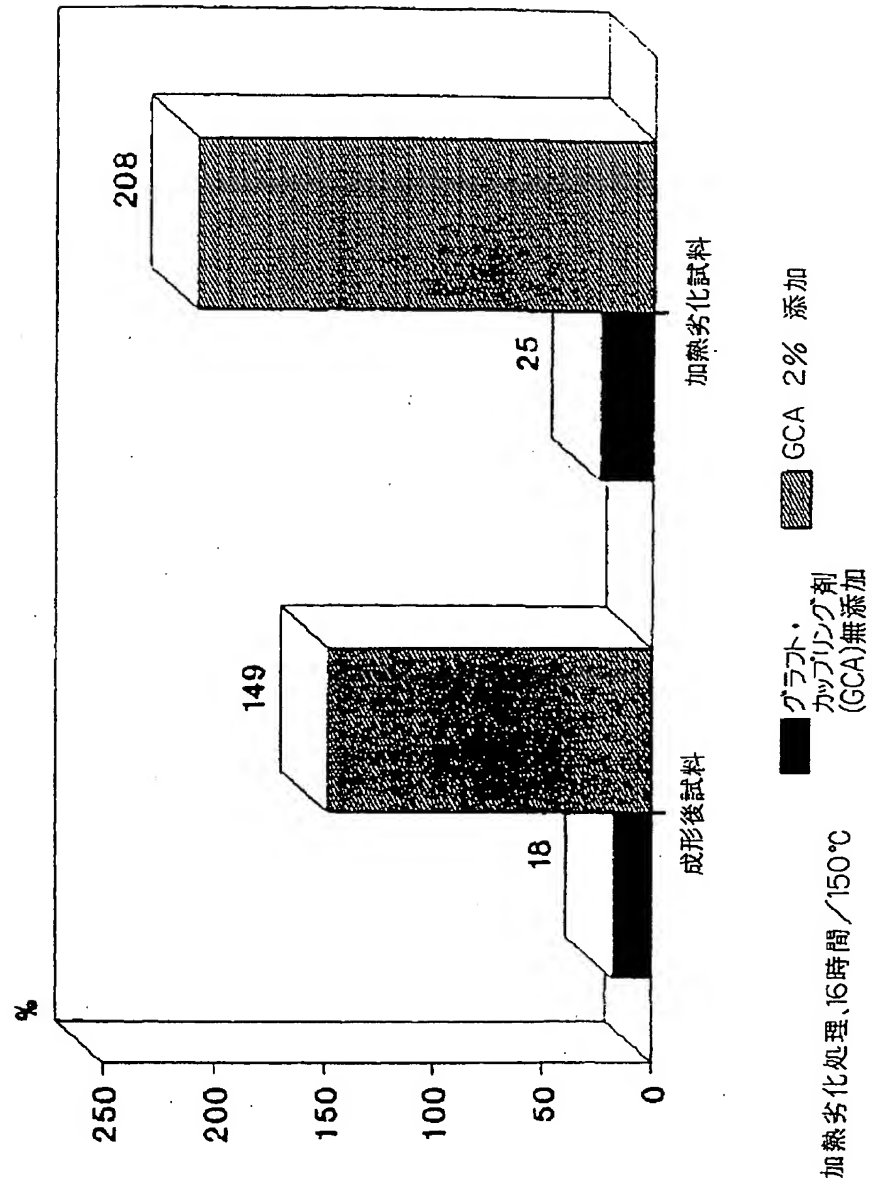
【図2】

FIG. 2



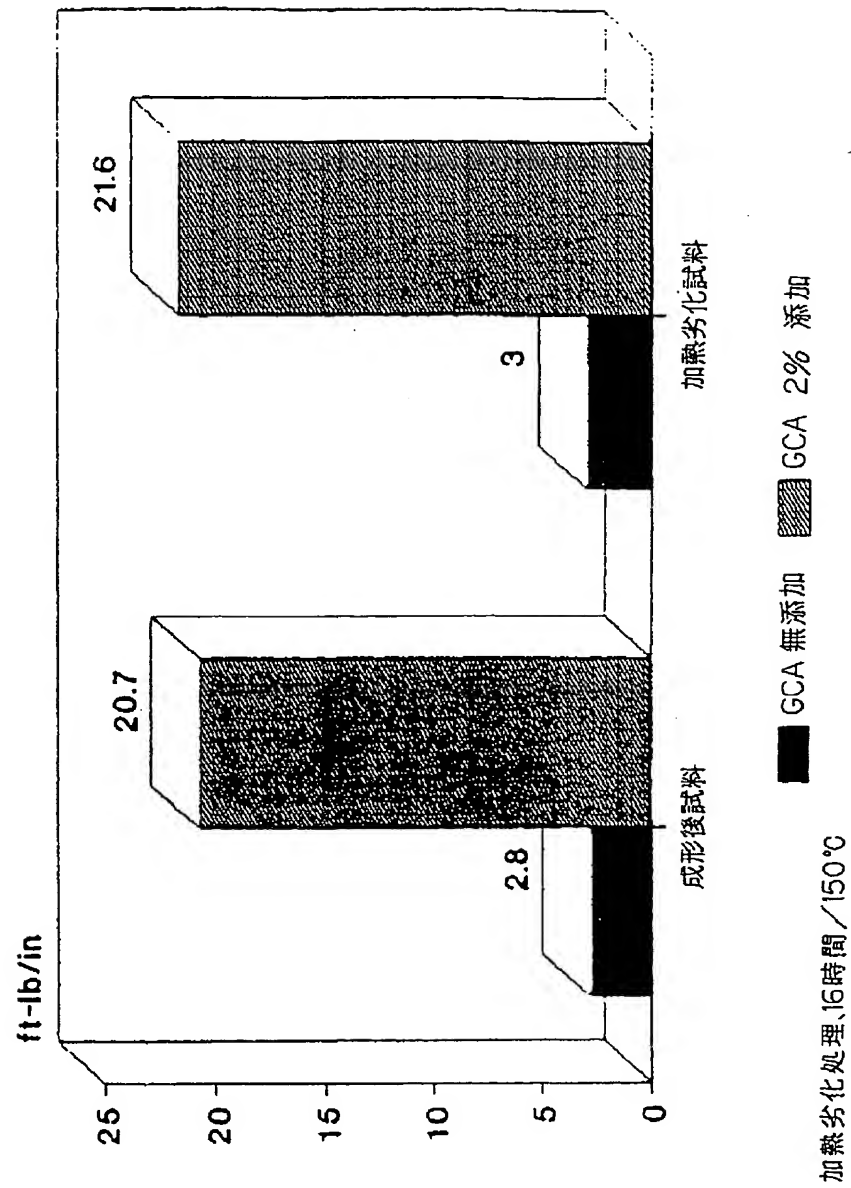
【図3】

FIG. 3



【図4】

FIG. 4



【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1995年5月9日

【補正内容】

請求の範囲

1. 次の：

i. 熱可塑性ポリエステル；

ii. ホスファイト系グラフト・カップリング剤、および

iii. アミン機能化エラストマー、

を含んでなるポリマブレンド。

2. 熱可塑性ポリエステルが脂肪族又は脂環式のジオールから、および芳香族ジカルボン酸またはそのエステルからそれぞれ誘導された繰返単量体単位から成る、請求の範囲第1項に記載のブレンド。

3. 熱可塑性ポリエステルがポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（ブチレンテレフタレート）およびポリ（1, 4 - シクロヘキサジメチレンテレフタレート）から成る群から選ばれる、請求の範囲第2項に記載のブレンド。

4. エラストマーがアルキルアクリレート、ブタジエン、エチレン、スチレン、イソブチレン、プロピレン、アクリロニトリルまたはそれらの組み合わせから誘導される繰返単量体単位から成る、請求の範囲第1項に記載のブレンド。

5. エラストマーがアミン機能化されたポリブタジエン、ポリイソブレン、ブタジエン／スチレン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、イソブチレン／ブタジエン共重合体、エチレン／プロピレン共重合体、エチレン／プロピレン／ジエン三元共重合体およびエチレン／アルキルアクリレート共重合体から成る群から選ばれる、請求の範囲第4項に記載のブレンド。

6. グラフト・カップリング剤がアルキル、アリール、アルキルアリールおよびアラルキルから成る群から選ばれる置換基を含むホスファイトである、請求の範囲第1項に記載のブレンド。

7. ホスファイトが燐トリスカプロラクタム、トリノニルフェニルホスファイトおよびトリフェニルホスファイトから成る群から選ばれる、請求の範囲第1項に記載のブレンド。

8. ブレンド中のポリエステルとエラストマーの総重量を基に、ポリエステルの量が約10重量%またはそれ以上であり、エラストマーの量が約1重量%またはそれ以上であり、そしてグラフト・カップリング剤の量が約0.01重量%ま

たはそれ以上である、請求の範囲第1項に記載のブレンド。

9. 熱可塑性ポリエステル、アミン機能化エラストマー、該ポリエステルと該エラストマーとのグラフト共重合体、および該エラストマーに該ポリエステルをグラフト共重合することに由来するホスファイト系グラフト・カップリング剤の残基を含んで成るポリマーブレンドの製造法にして、該ポリエステル、該エラストマーおよび該グラフト・カップリング剤から成る混合物を溶融ブレンドすることを含んでなる、上記ポリマーブレンドの製造法。

10. 請求の範囲第9項に記載の方法で作られたブレンド。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No <b>PCT/US 94/03121</b>		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 5 C08L67/02 C08G81/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C08L C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 292 251 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 23 November 1988 see claims 1-31	1-5,8-10
Y	see claims 1-31	1-10
Y	EP,A,0 157 635 (POLYPLASTICS CO. LTD.) 9 October 1985 see claims 1,3-6	1-10
A	WD,A,89 11507 (ALLIED-SIGNAL INC.) 30 November 1989 see claims 1-10	1-10
A	EP,A,0 072 917 (BASF AG) 2 March 1983 see claims 1-7	1-10
A	EP,A,0 280 977 (BASF AG) 7 September 1988 see claims 1,2	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) as which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>27 July 1994</b>		Date of mailing of the international search report <b>29.09.94</b>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2180 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer <b>Decocker, L</b>

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter. Appl. Application No

PCT/US 94/03121

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0292251	23-11-88	JP-A- 63284216	21-11-88
		JP-A- 1016862	20-01-89
		JP-A- 1016861	20-01-89
		DE-D- 3885794	05-01-94
		DE-T- 3885794	19-05-94
		US-A- 4879328	07-11-89
EP-A-0157635	09-10-85	JP-B- 4030422	21-05-92
		JP-A- 60210659	23-10-85
		CA-A- 1277057	27-11-90
		US-A- 4859741	22-08-89
WO-A-8911507	30-11-89	NONE	
EP-A-0072917	02-03-83	DE-A- 3132371	03-03-83
		DE-A- 3217440	10-11-83
EP-A-0280977	07-09-88	DE-A- 3706017	08-09-88
		DE-A- 3875256	19-11-92
		JP-A- 63225652	20-09-88
		US-A- 5115022	19-05-92

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I
C 0 8 L 33/20	L J P	8619-4J	C 0 8 L 33/20
51/04	L K Y	7537-4J	51/04
63/00	N J X	8830-4J	63/00
79/00	L Q Z	9285-4J	79/00



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**